

- [12] L. Abis, E. Dalcane, A. Du vosel, S. Spera, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5475–5479.
- [13] L. Abis, E. Dalcane, A. Du vosel, S. Spera, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1990**, 2075–2080.
- [14] K. Iwamoto, K. Fujimoto, T. Matsuda, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7169–7172.
- [15] K. Iwamoto, A. Yanagi, K. Araki, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1991**, 473–476.
- [16] H. Goldmann, W. Vogt, E. Paulus, V. Böhmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6811–6817.
- [17] Der Name drückt aus, daß alle makrocyclischen Ringsysteme in 3 eine Calix[4]arenstruktur haben. Ein „Bicyclophan“, in dem zwei 1,3,5-substituierte Benzolringe nicht wie bei 3 durch drei 1,3-Xylylen-Brücken, sondern durch drei Ethylen(1,4-phenyl)ethylen-Brücken verknüpft sind, wurde erstmals beschrieben bei: H.-E. Höglberg, B. Thulin, O. Wennerström, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *11*, 931–934.
- [18] **1c:** Einkristalle aus CH_2Cl_2 ; $C_{45}\text{H}_{50}\text{O}_5 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M_t = 840.8$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 13.276(3)$, $b = 13.615(1)$, $c = 13.673(2)$ Å, $\alpha = 84.85(2)$, $\beta = 63.51(1)$, $\gamma = 82.33(2)$ °, $V = 2190.9$ Å³, $Z = 2$, $F(000) = 888$, $\varrho_{\text{ber.}} = 1.274$ Mg m⁻³, $\mu = 2.85$ min⁻¹, $T = 293$ K, $R = 0.100$, $R_w = 0.0968$ [$> 1\sigma(I)$] von 4512 unabhängigen Reflexen], $w = 1/\sigma^2(F)$ gemäß der Zählstatistik, $S = 5.53$; $-13 \leq h \leq 13$, $-13 \leq k \leq 13$, $-13 \leq l \leq 13$, $R_{\text{int.}} = 0.066$. **3b:** Einkristalle aus *n*-Hexan; $C_{50}\text{H}_{53}\text{NO}_{70} \cdot 1/4\text{C}_6\text{H}_{14}$, $M_t = 801.5$, tetragonal, $P4/n$, $a = 22.239(5)$, $c = 17.453(1)$ Å, $V = 8631.8$ Å³, $Z = 8$, $F(000) = 3428$, $\varrho_{\text{ber.}} = 1.233$ Mg m⁻³, $\mu = 0.074$ min⁻¹, $T = 293$ K, $R = 0.22$, $R_s = 0.058$ [$> 1\sigma(I)$] von 7626 unabhängigen Reflexen], $w = 1/\sigma^2(F)$ gemäß der Zählstatistik, $S = 1.30$; $-26 \leq h \leq 18$, $-26 \leq k \leq 0$, $-20 \leq l \leq 0$, $R_{\text{int.}} = 0.0688$. Nur die Koordinaten der Hydroxy-Wasserstoffatome wurden experimentell bestimmt, die der restlichen Wasserstoffatome berechnet und deren isotrope Temperaturkoeffizienten der Stellung entsprechend abgeschätzt. Für alle anderen Atome wurden Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren eingeführt und der Parameterverfeinerung unterworfen. Im letzten Verfeinerungscyclus war die größte Parameteränderung kleiner als 3(1)% der Standardabweichung, die zehn größten Maxima einer abschließenden Differenzfouriersynthese der Elektronendichte lagen zwischen 0.28 (0.50) und 0.55 (0.55) eÅ⁻³. Der Grund für die großen Unterschiede von R und R_s ist, daß Reflexe bis herab zu 1σ bei der Rechnung berücksichtigt wurden. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55724, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [19] Vgl. beispielsweise P. J. Dijkstra, M. Skowronska-Ptasinska, D. N. Reinoudt, H. J. den Hertog, J. van Erden, S. Harkema, D. de Zeeuw, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4913–4921.
- [20] Generell wird das Absorptionsmaximum der langwelligsten Bande von *p*-Nitrophenolen umso stärker bathochrom verschoben, je „lockerer“ die O-H-Bindung wird, vgl. beispielsweise P. C. Dwivedi, A. K. Banga, N. Sharm, *Spectrochim. Acta Part A* **1986**, *42*, 623–629, zit. Lit.
- [21] P. E. Fanta, *Organic Syntheses. Collective Volume 4* (Hrsg.: E. Rabjohn), Wiley-Interscience, New York, **1963**, S. 844–845.

Drei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle eines Phosphor-Ylids; Änderungen der Molekülgeometrie bei der Rotation um die Phosphor-Kohlenstoff-Ylidbindung **

Von Hansjörg Grützmacher* und Hans Pritzkow

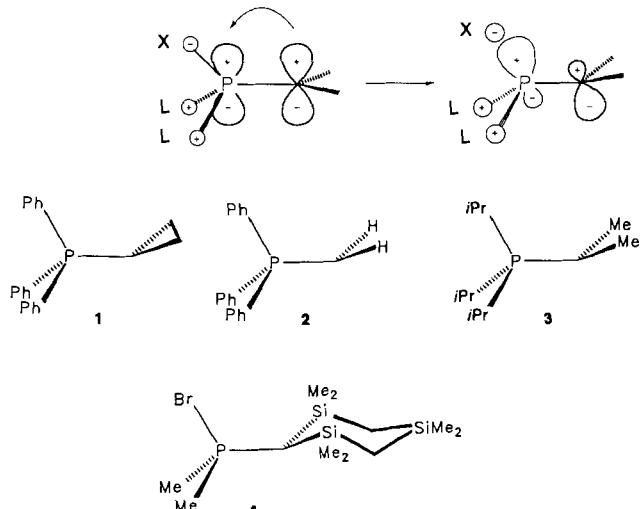
Die π-Wechselwirkung zwischen Phosphoratom und ylidischem Kohlenstoffatom in einem Phosphor-Ylid wird durch negative Hyperkonjugation beschrieben^[1]. Durch diese Wechselwirkung wird Elektronendichte aus dem besetzten p-Orbital am Kohlenstoffatom in die unbesetzten σ*-Orbitale der Phosphor-Ligand(L,X)-Bindungen übertragen (Schema 1); d-Orbitale am Phosphor haben nur eine polarisierende Funktion^[2]. Die ekliptisch zu dem p-Orbital am Kohlenstoff angeordnete Phosphor-Ligand-Bindung P-X wird geschwächt und folglich verlängert; der zugehörige X-P-C-Winkel wird

[*] H. Grützmacher, H. Pritzkow

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von Prof. W. Sundermeyer, Prof. G. Huttner, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnissiftung gefördert.

aufgeweitet. Das ylidische Kohlenstoffatom ist pyramidal konfiguriert und die Substituenten am Phosphor- und Kohlenstoffatom, die in der *x,y*-Ebene liegen, nehmen bezüglich der P-C(Ylid)-Bindung eine *trans*-gewinkelte Konformation ein^[3]. Diese theoretisch vorhergesagten Strukturmerkmale finden sich in den Yliden **1**^[4], **2**^[5] und **3**^[6], die in grundlegenden Arbeiten von Schmidbaur et al. bestimmt wurden (Schema 1).



Schema 1.

In Phosphor-Yliden des Typs $R_2XP^\oplus\text{-}CR_2^\ominus$ ($X = \text{Halogen}$; $R, R' = \text{Alkyl, Aryl}$)^[7] sollten sich die angeführten strukturellen Charakteristika gut beobachten lassen, weil das σ*-Orbital der P-Halogen-Bindung energetisch niedrig liegt und die Elektronendichte am ylidischen Kohlenstoffatom besonders gut aufnehmen kann. Im bromierten Phosphor-Ylid **4** konnten Fritz, von Schnering et al. tatsächlich eine dramatisch erniedrigte Bindungsordnung der P-Br-Bindung (0.63) nachweisen^[8]. Wir berichten in diesem Beitrag über weitere eindeutige experimentelle Befunde, die durch negative Hyperkonjugation in Phosphor-Yliden erklärt werden können.

Das chlorierte Phosphor-Ylid **5**^[9] kristallisiert aus *n*-Hexan in Form gelber Kristalle mit drei unabhängigen Molekülen **5a**, **b** und **c** in der Elementarzelle^[10]. Im wesentlichen unterscheiden sich **5a–c** durch die Torsion um die P-C(Ylid)-Bindung und den P-Cl-Abstand, wobei diese Merkmale in einem direkten Zusammenhang zueinander stehen (Abb. 1). In **5c** ist das p-Orbital an C1c, das senkrecht zur C4c-C1c-C5c-Ebene steht, nahezu ekliptisch zur P-Cl-Bindung (Abweichung 7.2°) angeordnet. Der P-Cl-Abstand in **5c** (2.235 Å; Tabelle 1) ist der längste in den drei Molekülen

Tabelle 1. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von **5a**, **b**, **c** und **6b**.

	5a	5b	5c	6b
P1-Cl1[a]	2.195(2)	2.228(2)	2.235(2)	–
P1-C1	1.673(5)	1.667(5)	1.668(5)	1.683(11)
P1-C2	1.883(5)	1.874(5)	1.886(5)	1.836(13)
P3-C3	1.881(5)	1.870(5)	1.884(5)	1.896(13)
C11-P1-C1	116.5(1)	115.9(1)	117.5(1)	–
C11-P1-C1-C4	60.1	70.3	72.2	–
C11-P1-C1-C5	–102.9	–92.1	–86.7	–
X[b]	–0.45	–0.45	–0.45	0.03
Y[c]	0.12	0.13	0.15	0.02

[a] In keinem der Moleküle werden Temperaturfaktoren für P1 und C11 ungewöhnlicher oder unterschiedlicher Größenordnung gefunden. [b] Abstand von P1 von der Ebene C1-C2-C3. [c] Abstand von C1 von der Ebene P1-C4-C5.

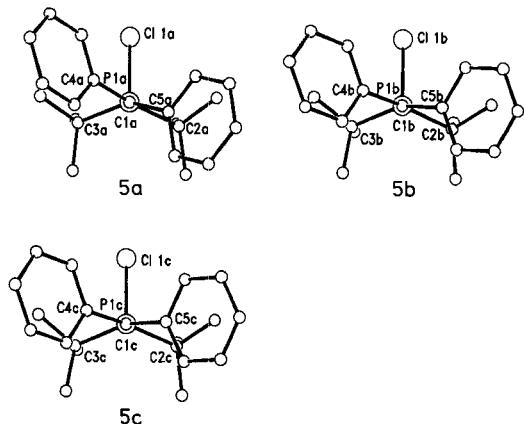
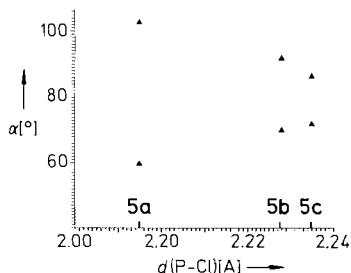


Abb. 1. Oben: Auftragung der Torsionswinkel α Cl1-P1-C1-C4 und Cl1-P1-C1-C5 [$^{\circ}$] gegen den Cl1-P1-Abstand [\AA]; unten: Ansicht der Molek\"{u}lstrukturen im Kristall von **5a**, **5b** und **5c** in Richtung der C1-P1-Bindung; ausgew\"{a}hlte Bindungs l\"{a}ngen und -winkel in Tabelle 1.

5a–c entspricht einer Bindungsordnung von nur 0.58 nach Donnay und Allmann^[11]. In **5a** ist die Abweichung von der ekliptischen Stellung am gr\"{o}\"{s}ten (21.4°) und der P-Cl-Abstand am k\"{u}rzesten. Die oben beschriebene *trans*-Winkelung der Substituenten an P1 und C1 nimmt gleichsinnig mit dem P-Cl-Abstand und der Ann\"{a}herung an eine ekliptische Stellung des p-Orbitals an C1 und der P-Cl-Bindung zu. Die Molek\"{u}le **5a–c** entsprechen Zust\"{a}nden auf der Energienhyperfl\"{a}che f\"{u}r die Rotation um die P-C(Ylid)-Bindung. Ihre experimentell bestimmten Bindungsparameter geben Aufschlu\"{s} \\"{u}ber \"{A}nderungen der Molek\"{u}lgeometrie im Verlauf dieses dynamischen Prozesses und sind in Einklang mit dem Konzept der negativen Hyperkonjugation.

Die Schw\"{a}chung der P-Cl-Bindung f\"{u}hrt dazu, d\"{a}ß bereits mit einer relativ schwachen Lewis-S\"{a}ure wie Zinndichlorid

aus dem Phosphor-Ylid **5** ein Chlorid-Ion abstrahiert werden kann. Das nur mit Kohlenwasserstoffresten substituierte Methylenphosphonium-Ion **6a** kann nach schnellem Aufarbeiten der Reaktionsl\"{o}sung als gelber Feststoff isoliert werden (Schema 2). Analysenrein wurde **6b** mit AlCl_4^- als Gegenanion isoliert und durch NMR-Spektren und eine Ein-kristall-R\"{o}ntgenstrukturanalyse^[10] (Abb. 2) charakterisiert.

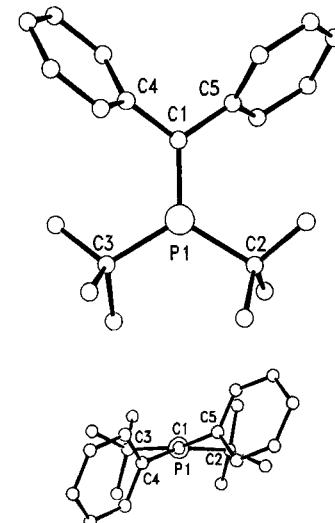


Abb. 2. Molek\"{u}lstruktur des Methylenphosphonium-Kations **6b** im Kristall; ausgew\"{a}hlte Bindungs l\"{a}ngen und -winkel in Tabelle 1.

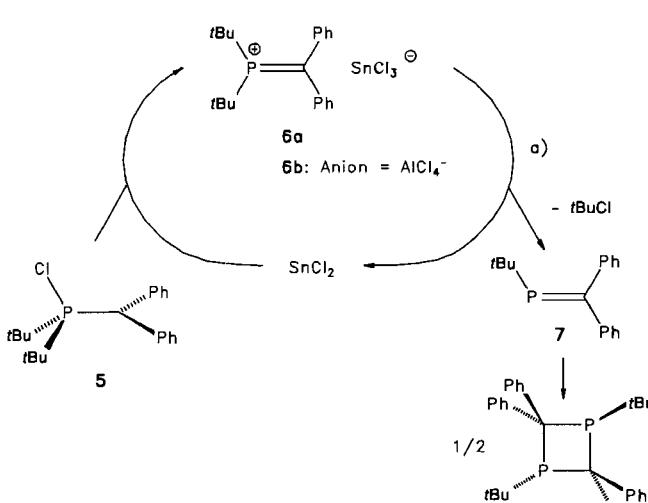
Der P1-C1-Abstand in **6b** (1.683 \AA) entspricht demjenigen im Ylid **5** (1.666 \AA) und ist vergleichbar mit den P-C-Abst\"{a}nden in Methylenphosphanen $\text{RP} = \text{CR}'_2$ ^[13]. Die Verl\"{a}ngereung des P1-C1-Abstands in **6b** gegen\"{u}ber dem theoretisch errechneten (1.624 \AA) ist der sterischen Belastung zuzuschreiben, die auch zu einer Torsion von 20° um die P1-C1-Bindung f\"{u}hrt. Sowohl das Kohlenstoffatom C1 als auch das Phosphoratom P1 sind nahezu trigonal-planar konfiguriert [$\Sigma(C1) = 359.6^{\circ}$; $\Sigma(P1) = 359^{\circ}$].

Das Methylenphosphonium-Salz **6a** ist in L\"{o}sung nicht stabil (Schema 2). Es zerf\"{a}llt nach dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ($k = 7.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $t_{1/2} = 16 \text{ min}$) quantitativ zu dem unseres Wissens noch nicht beschriebenen Methylenphosphan **7**, $t\text{BuCl}$ und SnCl_2 .

Das Methylenphosphan **7** ist ein bei tiefen Temperaturen einige Zeit haltbares, gelbliches Öl, das NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde. Bei Raumtemperatur dimerisiert es auch in L\"{o}sung zu dem 1,3-Diphosphoran **8**. Bei dieser neuartigen Reaktion von **5** mit SnCl_2 handelt es sich um die erste *katalytische* Herstellung von Methylenphosphanen, die wegen der leichten Verf\"{u}gbarkeit von *P*-Halogen-Phosphor-Yilden pr\"{a}parativ interessant ist. Studien zum molekularen Ablauf und der Anwendungsbreite dieser Reaktion, in der Methylenphosphonium-Ionen^[15] eine Schl\"{u}sselrolle spielen, werden derzeit durchgef\"{u}hrt.

Experimentelles

1.73 g (5 mmol) **5** werden in 15 mL wasserfreiem und entgastem CH_2Cl_2 gel\"{o}st und mit einer Spritze zu einer Suspension von 0.8 g (6 mmol) AlCl_3 in 10 mL CH_2Cl_2 bei -78°C getropft. Die entstandene gelbe L\"{o}sung wird sofort ohne Erw\"{a}rmung abfiltriert und im Vakuum zur Trockene eingeengt. Der gelbe feste R\"{u}ckstand wird in 20 mL *n*-Hexan suspendiert und durch Zugabe von CH_2Cl_2 (≈ 20 mL) gel\"{o}st. Bei -30°C kristallisiert **6b** in langen gelben Nadeln. In L\"{o}sung ist **6b** au\"{e}ßerordentlich empfindlich! **6b**: $\text{Fp} = 108\text{--}109^{\circ}\text{C}$; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 183.5$; ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.52$ (d, $^3J(^3\text{P}, ^1\text{H}) = 19.1 \text{ Hz}$, 18 H, CH_3), 7.24–7.64 (m, 10 H, aromat. H); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2):



Schema 2. a) $k = 7.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $t_{1/2} = 16 \text{ min}$.

$\delta = 31.5$ (s, CH_3), 49.9 (d, ${}^1\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 9.0$ Hz, CCH_3), 129.5 (s, meta-C), 131.5 (d, ${}^3\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 15.1$ Hz, ortho-C), 134.9 (s, para-C), 139.4 (d, ${}^2\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 7.4$ Hz, ipso-C), 178.1 (d, ${}^1\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 73.6$ Hz, P=C); 7: ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 289.6$; ${}^1\text{H}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.01$ (d, ${}^3\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^1\text{H}) = 10.7$ Hz, 9H, CH_3), 7.02–7.44 (m, 10H, aromat. H); ${}^{13}\text{C}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 30.6$ (d, ${}^2\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 12.5$ Hz, CH_3), 35.8 (d, ${}^1\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 42.2$ Hz, CCH_3), 126.6–130.5 (m, aromat. C), 143.7 (d, ${}^2\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 13.1$ Hz, ipso-C), 145.5 (d, ${}^2\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 22.6$ Hz, ipso-C), 192.8 (d, ${}^1\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 51.1$ Hz, P=C). – 8: $\text{Fp} = 137$ –138 °C; ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 30.1$; ${}^1\text{H}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 0.99$ (d, ${}^3\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^1\text{H}) = 7.1$ Hz, 9H, CH_3), 1.03 (d, ${}^3\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 9H, CH_3), 6.59–8.22 (m, 10H, aromat. H); ${}^{13}\text{C}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 30.5$ (d, ${}^2\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 9.9$ Hz, CH_3), 30.7 (d, ${}^2\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 9.9$ Hz, CH_3), 33.2 (d, ${}^1\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 15.1$ Hz, CH_3), 33.5 (d, ${}^1\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 14.6$ Hz, CH_3), 67.4 (t, ${}^1\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 8.3$ Hz, C_{ring}), 125.8 (d, ${}^3\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 19.2$ Hz, ortho-C), 126.4 (s, aromat. C), 127.5 (d, ${}^3\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 34.6$ Hz, ortho-C), 131.2 (m, aromat. C), 132.5 (s (breit), aromat. C), 142.3 (s, aromat. C), 146.6 (d, ${}^2\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 11.4$ Hz, ipso-C), 146.9 (d, ${}^2\text{J}({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 13.2$ Hz, ipso-C).

Eingegangen am 30. Juli 1991 [Z 4838]

CAS-Registry-Nummern:

5, 81176-00-3; 6a, 137516-86-0; 6b, 137516-85-9; 7, 126118-33-0; 8, 137516-83-7.

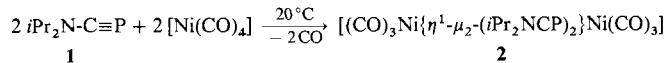
- [1] a) P. von Ragué Schleyer, A. J. Kos, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1141, zit. Lit.; b) H.-J. Bestmann, A. J. Kos, K. Witzgall, P. von Ragué Schleyer, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1331; c) K. A. Ostoja Starzewski, H. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8486; d) M. A. Vincent, H. F. Schaefer III, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3806; e) W. W. Schoeller, J. Niemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 22; Negative Hyperkonjugation in Silicium-Verbindungen siehe z.B.: f) Y. Apelio in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, 1989, S. 57; g) S. Shambayati, J. F. Blake, S. G. Wierschke, W. L. Jorgensen, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 697; Den anomeren Effekt in Verbindungen mit Elementen der zweiten Periode diskutiert z.B.: h) A. J. Kirby, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 1605, zit. Lit.; i) A. J. Kirby, *Acc. Chem. Res.*, **1984**, *17*, 305; Vgl. auch die Diskussion über Phosphorkomplexe: j) B. J. Dunne, R. B. Morris, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 653, zit. Lit.
- [2] Die chemische Bindung in hypervalenten Molekülen diskutieren: A. L. Reed, P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434, zit. Lit.
- [3] a) J.-P. Malrieu, G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5916; b) G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303.
- [4] H. Schmidbaur, A. Schier, B. Marla-Milewski, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 722.
- [5] H. Schmidbaur, J. Jeong, A. Schier, W. Graf, D. L. Wilkinson, G. Müller, C. Krüger, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 341.
- [6] H. Schmidbaur, A. Schier, C. M. F. Frazão, G. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 976.
- [7] O. I. Kolodiaznyi, *Z. Chem.* **1989**, *29*, 396, zit. Lit.
- [8] a) G. Fritz, W. Schick, W. Höhne, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *511*, 95; b) Fritz, U. Braun, W. Schick, W. Höhne, H. G. von Schnerring, *ibid.* **1981**, *472*, 45.
- [9] O. I. Kolodiaznyi, *Zh. Obshch. Khim.* **1981**, *51*, 2466.
- [10] 5: Raumgruppe *Pbca*, $a = 16.234(3)$, $b = 17.521(4)$, $c = 41.853(10)$ Å, $V = 11904$ Å³, $Z = 24$, 8894 gemessene Reflexe ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, ω -scan), 5175 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], P, Cl, C anisotrop. Phenyl- und Methylgruppen als starre Gruppen verfeinert, 616 Parameter; $R = 0.064$, $R_w = 0.068$. 6b: Raumgruppe *P2₁/n*, $a = 11.045(8)$, $b = 14.203(9)$, $c = 16.520(12)$ Å, $\beta = 97.75(6)^\circ$, $V = 2668$ Å³, $Z = 4$. Kristall verzwilligt; 3744 gemessene Reflexe ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, ω -scan), 1722 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], von denen 1111 zur Strukturbestimmung verwendet wurden (P, Al, Cl anisotrop. Phenyl- und Methylgruppen als starre Gruppen isotrop, 135 Parameter); $R = 0.086$, $R_w = 0.086$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55647, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] R. Allmann, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 779, zit. Lit. Die Bindungsordnung ergibt sich aus der Beziehung: $n_i = (d^*/d_i)^5$ mit d^* = reduzierte Bindungsänge für eine Einfachbindung. Es wurde die von von Schnerring und Höhne berechnete Bindungsänge $d^*(\text{P}-\text{Cl}) = 2.01$ Å verwendet^[8, 12].
- [12] W. Höhne, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *464*, 139.
- [13] a) R. Appel, in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer) Thieme, Stuttgart, 1990, S. 367.
- [14] a) M. Ehrig, H. Horn, C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3701; b) L. L. Lohr, H. B. Schlegel, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1981.
- [15] a) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 709; b) A. Igau, A. Bacereido, H. Grützmacher, H. Pritzkow, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6853.

Ungewöhnliche Koordination des 1,3-Diphosphacyclobutadiens ($i\text{Pr}_2\text{NCP}$)₂ an zwei $[\text{Ni}(\text{CO})_3]$ -Komplexfragmente **

Von Joseph Grobe*, Duc Le Van, Marianne Hegemann, Bernt Krebs und Mechthild Läge

Die Chemie der Phosphaalkine $\text{RC}\equiv\text{P}$ steckt, wie Untersuchungen der letzten Jahre gezeigt haben, voller Überraschungen^[1]. So haben insbesondere Reaktivitätsstudien mit *tert*-Butylphosphaethin viele neue Aspekte in die Organophosphor- und Komplexchemie eingebracht^[2]. Bisher nur wenig untersucht sind Phosphaalkinderivate mit Donor- oder Acceptor-substituenten^[1, 3]. Wir berichten hier über eine unerwartete Reaktion des vor kurzem erstmals hergestellten Di(isopropyl)aminophosphaethins^[4] $i\text{Pr}_2\text{NC}\equiv\text{P}$ **1** mit Tetra-carbonylnickel.

Beim Eintropfen von **1** in eine Lösung von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ in Ether entsteht unter Abspaltung von CO als einziges Produkt (IR-Kontrolle während, NMR-Kontrolle unmittelbar nach der Umsetzung) der Komplex **2**, der zwei $[\text{Ni}(\text{CO})_3]$ -Gruppen an einem der beiden Phosphoratome des 1,3-Diphosphacyclobutadienringes ($i\text{Pr}_2\text{NCP}$) enthält.



Zusammensetzung und Konstitution der in rubinroten Kristallen anfallenden Verbindung **2** wurden durch Elementaranalyse, IR-, ${}^1\text{H}$ -, ${}^{13}\text{C}$ - und ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert. Die Isopropylgruppen sind in den ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren nicht äquivalent, und die Spektren deuten eine Hinderung der Rotation der R_2N -Gruppe um die P-C-N-Bindung an. Die sp^2 -hybridisierten C-Atome des cyclischen Phosphorliganden sind magnetisch äquivalent; eine der beiden ${}^1\text{J}(\text{P}, \text{sp}^2\text{-C})$ -Kopplungen beträgt nur 3.8 Hz. Im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum werden zwei Signale ($\delta = 106.3$ und 94.2) gleicher Intensität registriert, wobei die ${}^2\text{J}(\text{P}, \text{P})$ -Kopplung bemerkenswert klein ist (9.0 Hz). Die CO-Valenzbanden von **2** weisen um ca. 30 cm⁻¹ höhere Wellenzahlen auf als die der Phosphanido-verbrückten Carbonylnickelkomplexe $[(\text{CO})_3\text{Ni}(\eta^1-\mu_2-\text{PR}_2)\text{Ni}(\text{CO})_3]^{\ominus}$ ^[5] und sind am ehesten mit den CO-Absorptionen einer Tricarbonylnickel-Phosphaallen-Verbindung vergleichbar^[6].

Die wichtigsten Informationen zur ungewöhnlichen Verbindung **2** liefert die Kristallstrukturanalyse^[7]. Sie zeigt in Übereinstimmung mit den NMR- und IR-Daten, daß beide $[\text{Ni}(\text{CO})_3]$ -Fragmente an eines der beiden P-Atome gebunden sind (Abb. 1). Im Herzstück des Moleküls $-\text{[C}_2\text{NCP]}_2-$ liegen alle zehn Gerüstatome in einer Ebene (mittlere Abweichung: 0.059 Å). Dieser Befund weist auf ein weitgehend delokalisiertes Elektronensystem hin. Die Abstände P1-C1 und P1-C2 sind nahezu gleich groß und entsprechen P-C-Einfachbindungsängen (1.85 Å). Dagegen resultiert aus den praktisch identischen Abständen P2-C1 und P2-C2 (1.784 bzw. 1.783 Å) eine Bindungsordnung größer 1. Die Beteiligung der freien Elektronenpaare der beiden $i\text{Pr}_2\text{N}$ -Substituenten an der Mesomerie wird sowohl durch die planare Umgebung als auch durch die starke Verkürzung der C1-N1- und C2-N2-Bindungen (1.304 bzw. 1.308 Å) bestätigt. Die Abstän-

[*] Prof. Dr. J. Grobe, Dr. D. Le Van, Dipl.-Chem. M. Hegemann, Prof. Dr. B. Krebs, M. Läge
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, W-4400 Münster

[**] Reaktive E=C(p-p)-π-Systeme, 29. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 28. Mitteilung: J. Grobe, D. Le Van, T. Großpietsch, Z. Naturforsch. B **1991**, *46*, 978–984.